



المحاضرة الرابعة

محاضرات في الكيمياء التحليلية الصيدلانية (1)

Pharmaceutical Analytical Chemistry (1)

المحاضر الأكاديمي

الدكتور محمد انس الفين

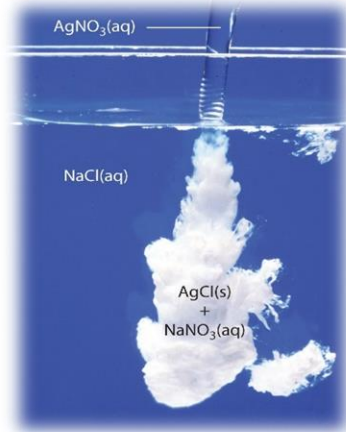
الفصل الثالث: التفاعل الكيميائي وقانون فعل الكتلة

التفاعل الكيميائي: هو أي تغيير كيميائي (اتحاد ذرات أو ارتباط أيونات أو تفكك جزيئات) يطرأ على المواد المتفاعلة لتشكيل مواد ناتجة عن هذا التغيير.

ترتبط معظم التفاعلات الكيميائية بعوامل عدة ومنها: سرعة التفاعل، ودرجة الحرارة، ونوع الوسيط،.....

اثبتت التجارب الترموديناميكية أن سرعة التفاعل تتعلق بدرجة الحرارة والضغط وتركيز المواد المتفاعلة.

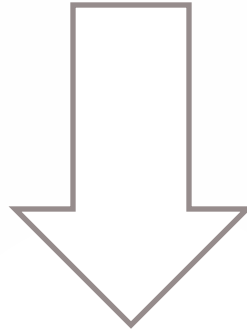
مثلاً: إضافة محلول من ملح الطعام أو كلوريد الصوديوم الى محلول ممدد من نترات الفضة يتشكل راسب ابيض المظهر من كلوريد الفضة (بسرعة كبيرة).



في حين لدى إضافة محلول ممدد من حمض الكبريت الى محلول تحت كبريتيت الصوديوم، يُلاحظ بقاء التفاعل شفافاً لبعض الوقت ثم يبدأ تدريجياً بتشكيل عكر خفيف حتى ظهور الراسب داخل المحلول (تفاعل بطيء).



بالنتيجة تختلف سرعة التفاعل باختلاف طبيعة المواد المتفاعلة، (التفاعلات الحمضية-الأساسية) مثلاً، تحدث لحظياً وخلال زمن بسيط بينما بعض التفاعلات الأخرى قد تحتاج الى ساعات او أيام واشهر لحدوثها.



عندما يتفاعل جزيء A مع جزيء B تفاعلاً تاماً ولحظياً، تتشكل جزيئات C , D حسب التفاعل:



التفاعل في هذه الحالة غير عكوس وينطبق على هذا النوع من التفاعلات (تفاعل الحموض القوية مع الأسس القوية)، كمثال:

كبريتات البوتاسيوم هيدروكسيد البوتاسيوم حمض الكبريت



أما في الحالة الثانية، لدى تفاعل المواد الناتجة C, D وتشكل المادتين A, B يسمى التفاعل عكوساً.



أنواع التفاعلات الكيميائية

التفاعلات غير العكوسة

هي التفاعلات التي تتم باتجاه واحد (تفاعلاً تاماً).



تتحقق التفاعلات غير العكوسة في الحالات التالية:

1- عندما يكون احد المواد الناتجة عن التفاعل غازاً طياراً قليل الانحلال في المحلول:



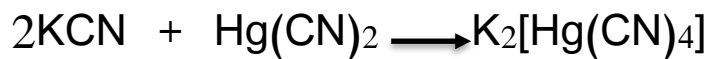
2- عندما يكون احد النواتج راسب قليل الذوبان:



3- عندما تكون المواد الناتجة املاح تامة التآين:



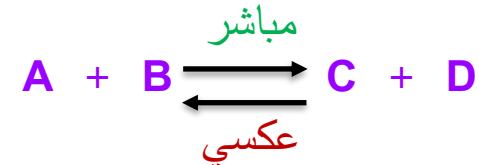
4- عند تشكل معقدات ثابتة وضعيفة التفكك:



التفاعلات العكوسة

هي التفاعلات التي تتم باتجاهين متعاكسين (مباشر - عكسي) بمعنى (المواد المتفاعلة تتحد لتشكيل المواد الناتجة والعكس بالنسبة للمواد الناتجة تتحد لتشكيل المواد المتفاعلة).

يكون التفاعل عكوساً كما في الشكل التالي:

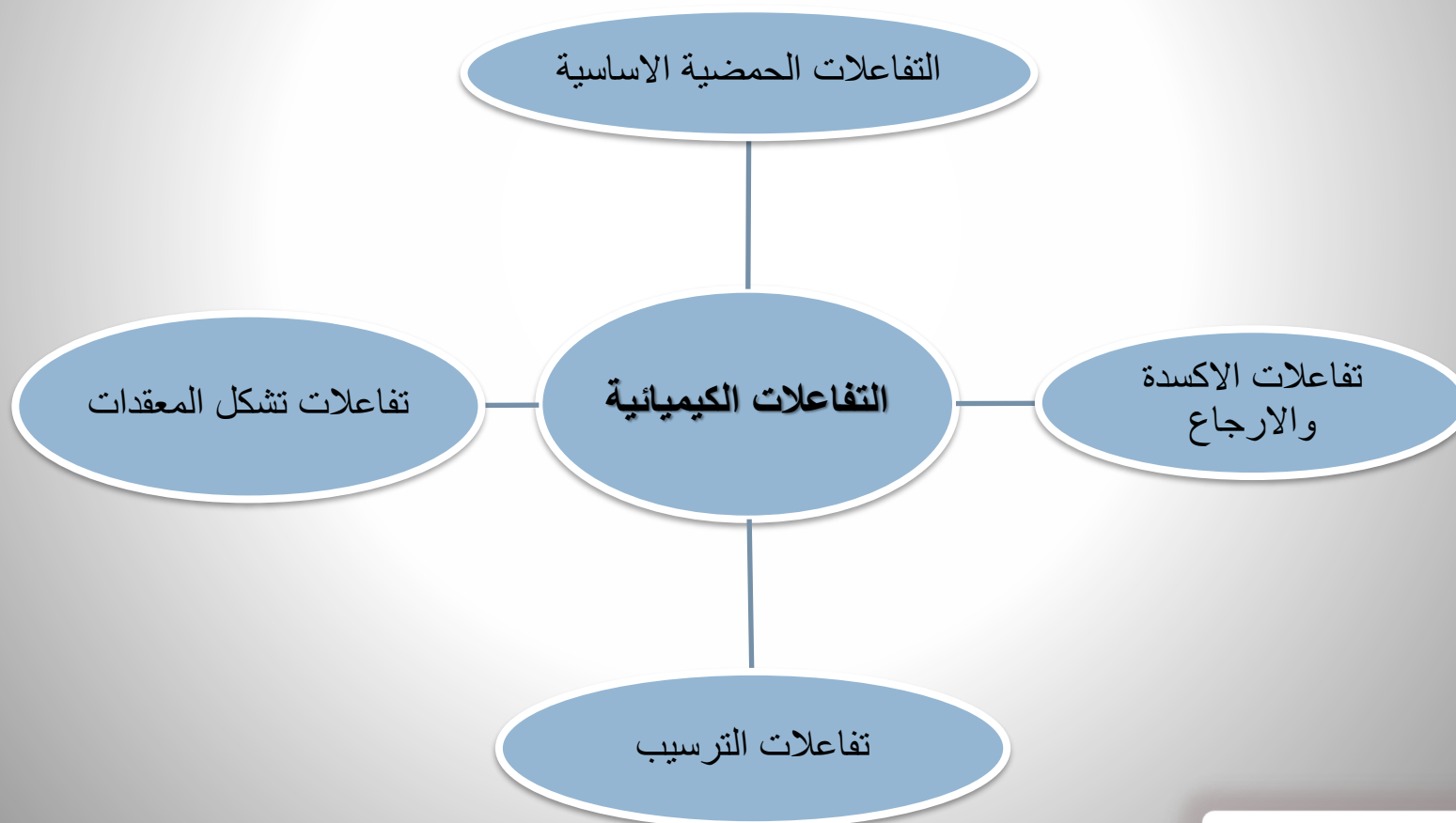


تعد معظم التفاعلات الحمضية والاساسية، وتفاعلات الاكسدة والارجاع، وتشكل المعقدات من التفاعلات العكوسة.



التفاعلات الكيميائية

تستند مثل هذه التفاعلات الهامة على مبدأ الطريقة التحليلية المعتمدة سواءً كانت الكمية أم الكيفية، وتصنف التفاعلات التحليلية إلى عدة مجموعات أساسية، سنقسمها باختصار، على أن تفصل في المحاضرات اللاحقة.



التفاعلات الكيميائية

1. التفاعلات الحمضية-الأساسية:

أو ما يطلق عليها اسم تفاعلات التعديل، كونها تعتمد مبدأ تفاعل الايون الموجب (ايون الهيدرونيوم) من الحمض مع الايون السالب (ايون الهيدروكسيد) من الاساس:

$$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$$

يستخدم هذا النمط من التفاعلات في تعيين الحمض بدلالة الاساس القوية أم الضعيفة منها على حدٍ سواء تعييناً كميّاً، بالإضافة لتعيين كمية الاملاح الناتجة عن هذه التفاعلات (الحمضية-الأساسية):

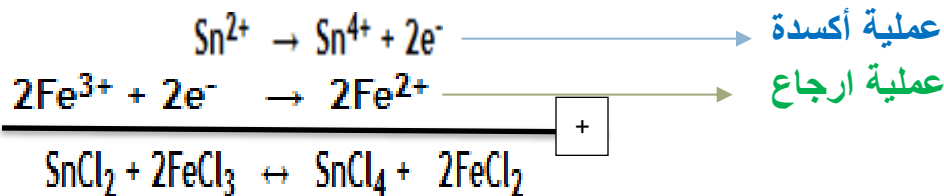


(حمض ضعيف + أساس ضعيف):



2. تفاعلات الأكسدة والارجاع:

تعتمد هذه التفاعلات على انتقال كامل أو جزئي للإلكترونات من ذرة **أشد كهرجابية** الى ذرة **أشد كهرسلبية** لتشكل **أيونات موجبة (شرجبات)** و**أيونات سالبة (شرسبات)** وترتبط فيما بينها براوابط أيونية (أو شاردية).



التفاعلات الكيميائية

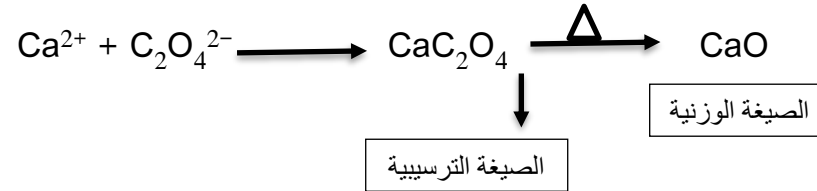
3. تفاعلات الترسيب:

في هذا النمط من التفاعلات يصاحب جريانها تشكل رواسب ضعيفة الانحلال او الذوبان وهذا ما يحدده جداء الانحلال Ksp. ويوجد نوعين من الرواسب في هذه التفاعلات:

(1) نوع من الرواسب تنطبق فيه الصيغة الوزنية مع الصيغة الترسيبية



(2) نوع من الرواسب لا تنطبق صيغته الوزنية مع صيغته الترسيبية



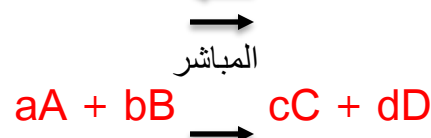
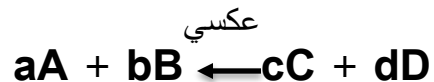
4. تفاعلات تشكل المعقدات:

يرافق جريان هذه التفاعلات تشكل معقدات والذي يتوقف على ثابت تشكل المعقد وتختلف فيما بينها بدرجة ثبات هذا المعقد وطبيعة الارتباط (الرابطه التساندية).



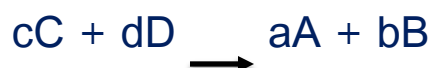
قانون فعل الكتلة

ليكن لدينا التفاعل الكيميائي العكوس التالي:



تُعطى علاقة سرعة التفاعل المباشر:

$$V_1 = Kc_1 \cdot C_A^a \cdot C_B^b$$



وَتُعطى علاقة سرعة التفاعل العكسي:

$$V_2 = Kc_2 \cdot C_C^c \cdot C_D^d$$

في حالة التوازن الترموديناميكي، يكون سرعة التفاعل المباشر والعكسي متساويين:

$$V_1 = V_2$$

$$Kc_1 \cdot C_A^a \cdot C_B^b = Kc_2 \cdot C_C^c \cdot C_D^d \quad (\text{بمساواة العلاقتين})$$

$$K_c = \frac{K_1}{K_2} = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b} \quad \text{-----}^*$$

يُدعى K_c بثابت التوازن ليس له واحدة وتعبّر العلاقة الأخيرة (*) عن قانون فعل الكتلة

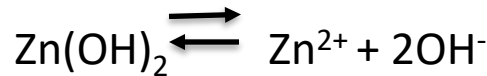
ولا يجوز تطبيق قانون فعل الكتلة على التفاعلات المباشرة .

-حالات تطبيق قانون فعل الكتلة:

1-الكهرليات الضعيفة و الممددة جداً (حموض واسس ضعيفة):



$$\text{ثابت تأين الحمض الضعيف (حمض الخل)} \leftarrow K_a = \frac{C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot C_{\text{H}_3\text{O}^+}}{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$



$$\text{ثابت تأين الأساس الضعيف (هيدروكسيد الزنك)} \leftarrow K_b = \frac{C_{\text{OH}^-}^2 \cdot C_{\text{Zn}^{2+}}}{C_{\text{Zn(OH)}_2}}$$

2-الكهرليات الضعيفة ذات التراكيز العالية، وعندها يستبدل التركيز C بالفعالية a

$$a = f \cdot C$$

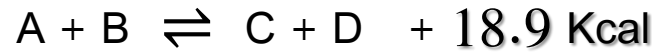
بحيث: a: فعالية المحلول f: معامل الفعالية C: تركيز المحلول

مبدأ لوشاتوليه:

لا يتحقق مبدأ لوشاتوليه إلا في حالة التوازن الكيميائي للتفاعل العكوس، بحيث أن أية فعل يؤدي إلى إزاحة التوازن إلى الجهة المعاكسة لعملية التبدل أو التغير الطارئ على التفاعل وبسرعة كبيرة.

مثلاً: ليكن لدينا التفاعل التالي، وفق المعادلة:

مباشر



عكسي

يرافق التفاعل (انتشار كمية من الحرارة).

*يمكن مناقشة حالات مبدأ لوشاتوليه تحت تأثير كل من: درجة الحرارة، التركيز، الضغط، الحفّاز أو الوسيط.

1-لدى زيادة درجة الحرارة، فحسب مبدأ لوشاتوليه سوف يختل التوازن الكيميائي للتفاعل وينزاح بالاتجاه العكسي.

2-لدى زيادة تركيز احدى المواد المتفاعلة، أيضاً وفق المبدأ سوف يختل التوازن وينزاح بالاتجاه المباشر.

3-لدى زيادة الضغط أو نقصانه، (لا يؤثر) بسبب أن عدد المولات في طرفي المعادلة ثابت.

4- لدى إضافة مادة محفزة أو وسيط، (لا تؤثر) على طرفي المعادلة وانما تسرّع من التفاعل بشكل عام.

وظيفة:

ناقش حلول الاضافات الآتية في المعادلة الموزونة: $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3 + 64 \text{ KJ/mol}$

يرافق التفاعل (انتشار كمية من الحرارة).

والمطلوب، ناقش الحالات الآتية من حيث انزياح التفاعل:

- 1-لدى زيادة درجة الحرارة؟!
- 2-لدى نقصان درجة الحرارة؟!
- 3-لدى زيادة تركيز الآزوت (النيتروجين)؟!
- 4-لدى تقليل تركيز الهيدروجين؟!
- 5-لدى زيادة الضغط؟!
- 6-لدى نقصان الضغط؟!
- 4- لدى إضافة مادة محفزة أو وسيط من البلاتين أو البالاديوم؟!

نهاية المحاضرة الرابعة

الدكتور محمد انس الفين